

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FI05/000074

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FI
Number: 20040186
Filing date: 06 February 2004 (06.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 April 2005 (29.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

Helsinki 17.3.2005

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT



Hakija
Applicant

Kemira Pigments Oy
Helsinki

Patenttihakemus nro
Patent application no

20040186

Tekemispäivä
Filing date

06.02.2004

Kansainvälinen luokka
International class

C01G

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Titaanidioksidituote, sen valmistusmenetelmä ja käyttö fotokatalyyttinä"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims, abstract and drawings, originally filed with the Finnish Patent Office.

Marketta Tehikoski
Apulaistarkastaja

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1142/2004 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1142/2004 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500 Telefax: 09 6939 5328
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500 Telefax: + 358 9 6939 5328
FI-00101 Helsinki, FINLAND

Titaanidioksidituote, sen valmistusmenetelmä ja käyttö fotokatalyyttinä

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, menetelmällä valmistettavaa tuotetta, menetelmällä valmistettavan titaanidioksidituotteen käyttöä fotokatalyyttinä, menetelmää fotokatalyytin valmistamiseksi, sekä fotokatalyyttiä, joka sisältää keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettua titaanidioksidia.

10 Tekniikan taso

Fotokatalyyttinen TiO_2 on hyvin kiinnostava raaka-aine käytännön katalyyttisysteemeihin kemiallisen inerttiytensä ja myrkyttömyytensä vuoksi.

TiO_2 voi esiintyä kolmessa eri kidemuodossa. Rutiili on stabiili muoto korkeissa lämpötiloissa. Anataasi on vallitseva muoto alhaisissa lämpötiloissa. Alhaisissa lämpötiloissa voi esiintyä myös brookite-muotoa, jota yleensä löytyy vain ortrombisella kidemuodolla esiintyvistä mineraaleista. Sekä rutiili että anataasi kuuluvat tetragonaaliseen kidejärjestelmään. Teollisesti esimerkiksi maaleihin tuotettu TiO_2 on lähes yksinomaan rutiilimuotoista. Yleinen käsitys on ollut, että anataasimuotoinen TiO_2 olisi muita kidemuotoja fotokatalyyttisesti aktiivisempaa. Hyvä fotokatalyyttinen aktiivisuus UV-valolla on saatu aikaan myös anataasin ja rutiilin seoksella.

Fotokatalyyttiseen reaktioon vaikuttavia tekijöitä ovat mm. katalyyttipartikkelien ominaispinta-ala, huokoisuus ja pintoihin adsorboitunut vesi sekä pinnan hydroksyyli-ryhmät. Fotokatalyyttisesti on edullista, jos titaanidioksidin kidekoko on pieni ja sen ominaispinta suuri. Nämä vaatimukset täyttyvät useammin anataasin kun rutiilin kohdalla, sillä anataasi on tunnetusti vallitseva muoto alhaisissa lämpötiloissa, jolloin kidekoko on pienempi. Lisäksi anataasi adsorboi vettä ja

hydroksyyli-ryhmiä pintaansa paremmin kuin rutiili. Tunnetusti on helpompaa valmistaa anataasin ja rutiilin seoksia kuin puhdasta rutiilia. Kalsinoimalla anataasimuotoista titaani-
 oksidia ns. rutiloivien kemikaalien, kuten esimerkiksi sink-
 5 ki, läsnäollessa saadaan alhaisissakin lämpötiloissa synty-
 mään anataasin ja rutiilin seosta.

Markkinoilla olevat fotokatalyyttiset titaanioksidit ovat
 tyypillisesti anataasimuotoisia tai rutiilin ja anataasin
 seosta ja toimivat UV-alueella, joten niiden aktivointiin
 10 tarvitaan valolähteeksi UV-lamppua tai auringonvaloa, josta
 voidaan hyödyntää vain 3-5 % maahan tulevasta säteilystä.

Julkaisussa EP 1095908 kuvataan titaanioksidi, joka on karak-
 terisoitu määrittämällä mm. spin-konsentraatio ESR spektrin
 (elektroni spin-resonanssispektri) avulla ja joka on tarkoi-
 15 tettu käytettäväksi etenkin näkyvän valon alueen fotokata-
 lyyttinä. Esimerkkinä valmistusmenetelmästä mainitaan titaani-
 hydriksen sekoittaminen happoon ja saostaminen emäksen,
 esim. ammoniakkiin, avulla ja muodostuvan titaanihydroksidin
 kalsinoiminen.

20 Patenttijulkaisussa US-6 001 326 kuvataan menetelmä monodis-
 perssin ja kiteisen titaanioksidin (TiO_2) valmistamiseksi,
 jossa julkaisun mukaan tuotetaan edullinen titanyylikloridi-
 liuos, joka mahdollistaa titaanioksidin spontaanin saostu-
 misen liuoksesta ja siten myös rutiili- ja anataasimuodon muo-
 25 dostumisen kontrolloimisen mm. saostuslämpötilan ja saostus-
 ajan avulla. Menetelmässä muodostetaan ensin 1,5 M:nen titaani-
 oksikloridiliuos, joka laimennetaan vedellä 0,2-1,2 M:ksi,
 jonka jälkeen annetaan titaanioksidin saostua spontaanisti,
 ilman kideydinlisäystä, liuoksesta esim. joko 15-70 °C:ssa
 30 rutiilimuodon saamiseksi tai 70-155 °C:ssa anataasimuodon li-
 säämiseksi. Julkaisun tekniikan tason kuvauksessa viitataan
 yleisesti titaanioksidin käytöstä mm. fotokatalyyttinä tai
 pigmenttinä, mutta ei mainita onko esitetyllä menetelmällä
 valmistetuilla tuotteilla fotokatalyyttistä aktiivisuutta.

Song et al. artikkelissa, Metals and Materials Intern. 8(1), 2002, pp. 103-109, ovat valmistaneet vastaavasti kuin Kim et al. (US-6 001 326) rutiilia 50 °C:ssa titaanioksidikloridiliuoksesta, jonka TiO₂ konsentraatio oli 32-56 g/l. Artikkelin mukaan ko. rutiili toimi paremmin kuin kaupallinen P-25 TiO₂ (Degussa Co.) UV-valolla suoritettussa fotokatalyyttisessä reaktiossa vesipitoisessa 4-klorofenolin tai Cu-, Pb- EDTA liuoksessa.

Li et al. (J. Mater. Chem. 12 (2002) 1387) mukaan ti-taanitetrakloridin vesiliuoksessa kaikissa konsentraatioissa syntyy alle 50 °C:n lämpötilassa rutiilia ja yli 80 °C lämpötilassa enimmäkseen anataasia riippumatta käytetäänkö kideytimiä vai ei. Heidän esittämänsä hydrolyysireaktiot ovat hitaita. He ovat saaneet titaanioksidikloridiliuoksesta, joka oli saatu hydrolysoimalla titaanitetrakloridia vesiliuoksessa (0,28 mol/l TiCl₄, vastaa 22,4 g/l TiO₂), 95 °C:n lämpötilassa rutiiliytymien avulla saostaessaan enimmäkseen anataasia ja vain 35,5 % rutiilia. Julkaisun mukaan nanorutiilia voidaan käyttää esim. UV absorbenttina kosmeettisissa tuotteissa, pigmenteissa ja muoveissa.

Patenttijulkaisussa US-4 944 936 on valmistettu titaanioksidikloridiliuoksesta titaanidioksidiytimien avulla rutiilimuotoista titaanidioksidihydraattia suorittamalla saostus vesiliuoksen kiehumispisteessä ja kalsinoimalla saatu tuote 600-1100 °C:ssa. Julkaisun mukaan menetelmän tarkoituksena on ollut saada mahdollisimman kapea partikkelikokojakauma. Korkeissa kalsinointilämpötiloissa kidekoko kuitenkin yleensä kasvaa ja ominaispinta-ala pienenee.

Patenttijulkaisussa EP-0 505 022 kuvataan menetelmä, joka tuottaa pigmenttikäyttöön edullista titaanidioksidia. Menetelmässä titaanihalidin vesiliuokseen lisätään titaanidioksidin kideytimiä ja saostus suoritetaan suljetussa astiassa, paineen alaisena, 150-300 °C:n lämpötilassa. Lisäksi, kuumentamisen aikana seokselle suoritetaan ultraäänikäsittely pigmenttiominaisuuksien parantamiseksi. Julkaisun mukaan kide-

ytiminä voidaan käyttää rutiilia tai anataasia sen mukaan kumpaa muotoa halutaan. Korkea lämpötila ja paine on tunnetusti edullinen pigmenttääristen titaanidioksidipartikkeleiden muodostamiseen.

5 Näkyvän valon katalyyttejä on valmistettu douppaamalla anataasia typellä tai siirtymäainemetalleilla. Teolliseen valmistukseen soveltuvia tehokkaita näkyvän valon katalyyttejä tarvitaan kuitenkin edelleen. Lisäksi suorituskykyisempää fotokatalyyttiä tarvitaan erityisesti sisätiloihin ja fluorens-
10 senssivalaistusta käyttäviin julkisiin tiloihin ja tehdastiloihin.

Keksinnön tarkoitus

Esillä olevan keksinnön tavoitteena on aikaansaada suorituskyvyltään erinomainen fotokatalyytti, joka toimii UV alueella
15 ja edullisesti on tehokas myös näkyvän valon alueella.

Edelleen esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda esiin menetelmä fotokatalyyttinä erittäin käyttökelpoisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä voidaan käyttää helposti saatavia ja edullisia lähtöaineita ja yksin-
20 kertaisia prosessivaiheita. Lisäksi tuodaan esiin tällaisella menetelmällä valmistettava titaanidioksidituote.

Kuvien lyhyt selostus

Kuvio 1 esittää keksinnön yhteydessä fotoaktiivisuuden mittaukseen käytettyä laitteistoa

25 Kuvio 2 esittää erään fluoresenssilampun (teho, lähi-UV: $0,72 \text{ W/m}^2$, VIS: 92 W/m^2) viritysspektrejä UV ja näkyvän valon (VIS) alueella (kuvaajassa esitetty jatkuvalla viivalla) ja ksenonlampun (teho lähi-UV: $1,24 \text{ W/m}^2$, VIS: 1080 W/m^2) spektriä katkaistuna 385 nm suodattimella (kuvaajassa esitetty
30 katkoviivalla).

Keksinnön kuvaus

Keksinnön mukaisessa menetelmässä partikkelimaisen titaanioksidituotteen valmistamiseksi titaanidioksidihydraattia ($\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) saostetaan titaanioksikloridin vesiliuoksesta lisäämällä liuokseen titaanidioksidipartikkeleita kideytimiksi. Menetelmälle on tunnusomaista, että kideytimet lisätään titaanioksikloridin vesiliuokseen, jonka pitoisuus titaanidioksidiksi laskettuna on yli 90 g TiO_2 litraa liuosta kohden, ja että saostusvaihe suoritetaan liuoksen kiehumispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa sekä normaalipaineessa.

Titaanidioksidihydraatista käytetään tässä yhteydessä alan käytännön mukaisesti myös yleisnimitystä titaanidioksidi.

Edelleen, normaalipaineella tarkoitetaan tässä vallitsevaa ilmanpainetta, eli saostusvaihetta ei suoriteta paineen alaisena.

Nyt on havaittu, että saostettaessa titaanidioksidia titaanioksikloridivesiliuoksesta käyttäen keksinnön mukaisia olosuhteita ja kideydinlisäystä aikaansaadaan yllättäen fotokatalyyttisesti erittäin aktiivista titaanidioksidituotetta. Edelleen menetelmällä voidaan saada titaanidioksidituotetta, joka on fotokatalyyttisesti aktiivinen myös näkyvän valon alueella. Keksinnön mukaiset saostusolosuhteet, jotka on määriteltä vaatumuksen 1 tunnusmerkkiosassa, ja titaanidioksidikideytimien lisäys tuottavat titaanidioksidipartikkeleita, joilla on odottamattoman edullinen fotokatalyyttiseen aktiivisuuteen vaikuttava rakenne.

Edelleen, keksinnön mukaisissa olosuhteissa, so. mainitussa titaanioksikloridin vesiliuospitoisuudessa ja normaalipaineessa, lämpötilaa voidaan vaihdella kiehumispisteen alapuolella vaikuttamatta oleellisesti saostuvan tuotteen kidemuotoon. Havaittiin, että näissä olosuhteissa kideytimien lisäys riittää ohjaamaan saostuvan tuotteen kidemuotoa pääasiallisesti rutiilin suuntaan. Yllättävästi, jopa sulfaatti-ionien

läsnä ollessakin, sillä sulfaatti tunnetusti ohjaa saostusta anataasimuodon suuntaan.

Lisäksi havaittiin, että saostus ohjautuu rutiilin suuntaan käytetystä kideytimen muodosta riippumattomasti.

- 5 Tehdyt havainnot ovat odottamattomia, sillä tekniikan tason mukaan saostuvan kiteen muotoon, eli muodostuuko anataasia tai rutiilia, vaikuttaa oleellisesti saostuslämpötila ja/tai mahdollisesti lisättyjen kideytimen muoto.

- 10 Keksinnön mukaisen menetelmällä voidaan esim. spontaanin saostukseen verrattuna saada pienikiteistä rutiilia yli 70 °C:n lämpötilassa siten, että tuotteen fotoaktiivisuus, ja edullisesti näkyvän valon fotoaktiivisuus, paranee.

- 15 Keksinnön mukaiseen saostukseen käytettävä titaanioksidikloridia sisältävä vesiliuos voidaan valmistaa millä tahansa alalta tunnetulla menetelmällä, esim. kaupallisesta titaanitetrakloridista ja vedestä. Lähtöaineet, kuten titaanitetrakloridi voidaan tarvittaessa puhdistaa mahdollisista epäpuhtauksista.

- 20 Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään titaanioksidikloridiliuoksia, joiden pitoisuus titaanidioksidina laskettuna on yli 90, kuten vähintään 91, g TiO_2 litraa liuosta kohden. Erään edullisen sovellutuksen mukaan saostettavan titaanioksidikloridin vesiliuoksen pitoisuus on 95-300 g TiO_2 /l, edullisesti 100-250 g TiO_2 /l, edullisemmin 150-230, g TiO_2 /l. Ilman kideytimien lisäystä ei esim. vahvuudeltaan 200 g TiO_2 /l titaanioksidikloridin vesiliuos saostaisi titaanidioksidihydraattia kohtuullisessa ajassa. Vesilaimennos ja lisättävien ytimien määrän kasvattaminen luonnollisesti lisäävät saostumisnopeutta.

- 30 Nyt tehdyssä keksinnössä muodostettua titaanioksidikloridiliuosta ei myöskään tarvitse saostusvaiheessa laimentaa enempää vedellä, jolloin prosessien vesitalous paranee.

Saostusvaiheessa titaanikloridia sisältävään liuokseen lisätään partikkelimaista titaanidioksidia kideytimiksi, jolloin lisäyksen ansiosta saostuvan tuotteen kide muoto ohjautuu keksinnön mukaisissa olosuhteissa fotokatalyyttisesti edulliseen suuntaan. Edelleen havaittiin, että keksinnön mukaisessa saostusvaiheessa myös lisättävää kideydinmäärää voi vaihdella lopputuotteen fotoaktiivisuuden sovittamiseksi eri käyttösovellutustarpeita ajatellen. Siten titaanidioksidipartikkeleita voidaan lisätä esimerkiksi 0,5-10 paino-%, edullisesti 1-7 paino-%, edullisemmin 1,5-5 paino-%, kuten 2-5 paino-%, laskehtuna titaanioksidikloridiliuoksen kokonaistitaanipitoisuudesta ja ilmaistuna TiO_2 :na, riippuen lopputuotteelle halutusta fotokatalyyttisestä aktiivisuudesta. Edullisesti, partikkelit lisätään suspension, esimerkiksi vesisuspension, muodossa saostettavaan liuokseen. Suspension pitoisuus TiO_2 :n suhteen voi olla esim. 5-100 g/l, edullisesti 10-80 g/l, edullisemmin 10-50 g/l, kuten 15-40 g/l. Lisättävien ytimien keskimääräinen kide koko (keskimääräinen halkaisija) on edullisesti välillä 1-15 nm, esim. 5 - 15 nm, mitattuna esim. röntgendiffraktiomenetelmällä.

Edellä esitetyn mukaisesti saostuksessa käytettävät kideytimet voivat olla esim. rutiili- tai anataasimuotoisia ja ne voidaan valmistaa käyttäen kirjallisuudessa kuvattuja menetelmiä. Rutiiliytimet voidaan valmistaa esim. peptisoimalla natriumtitanaattiliuosta suolahapolla ja anataasiytimet hydrolysoimalla TiOSO_4 liuosta (Barksdale J., Titanium, its occurrence, chemistry, and technology, The Ronald Press Company, New York, 1949, s. 160 ja s. 253). Edullisesti, kideytiminä käytetään yli 20 %:sesti rutiilia.

Edelleen keksinnön mukaisesti saostettavan liuoksen lämpötila on koko saostusvaiheen ajan alle liuoksen kiehumispisteen, edullisesti välillä 50-100 °C, edullisemmin välillä 60 °C ja alle 100 °C, vielä edullisemmin 70-98 °C. Kohottamalla saostuslämpötilaa keksinnön rajoissa voidaan parantaa saostusaa-
lista aikayksikössä. Tällöin myös titaanioksidikloridiliuoksen

käsiteltävyys paranee haihtuvien kloridihöyryjen suhteen. Erään edullisen sovellutuksen mukaisesti saostusvaihe suoritetaan lämpötilavälillä 80-95 °C.

5 Saostusaika riippuu luonnollisesti mm. käytetystä vesiliuos-
pitoisuudesta, saostuslämpötilasta ja lisättyjen ytimien mää-
rystä. Edullisena esimerkkinä mainittakoon 1-24 h, edullises-
ti 2-10 h, esim. 2-5 h.

10 Saostusvaiheesta saatu hapan sakka eristetään liuoksesta,
jolloin saostunut tuote tyypillisesti suodatetaan ja pestään
alalla tunnetulla tavalla. Pesun avulla voidaan tuotteesta
sitien minimoida kloridi- ja kationijäämät.

Edullisesti, eristuksen jälkeen saostettu tuote, joka on ti-
taanidioksidihydraatin muodossa, vielä neutraloidaan pH-ar-
voon 6-10, edullisesti pH-arvoon 7-9, edullisemmin pH-arvoon
15 7-8. Neutralointi suoritetaan emäksellä, kuten natriumhydrok-
sidilla tai ammoniakilla. Neutraloinnilla on edelleen edulli-
nen vaikutus lopputuotteen katalyyttisiin ominaisuuksiin,
joten haluttaessa sen avulla voidaan vielä lisätä CO₂ konver-
siota ja/tai pienentää hajoamisessa muodostuvien välituottei-
den osuutta. Eristetty ja mahdollisesti neutraloitu tuote
20 mahdollisesti kuivataan. Kuivaus voidaan suorittaa lämpöti-
lassa, joka voi vaihdella vallitsevan lämpötilan ja 500 °C:n
välillä, edullisesti 100-500 °C:ssa, edullisemmin 100-
300 °C:ssa, vielä edullisemmin 100-250 °C:ssa. Kuivausaika
25 voi olla 0,5-5 h, esim. 1-3 h.

Keksinnön eräässä edullisessa sovellutuksessa menetelmällä
valmistettu tuote kalsinoidaan alalla tunnetulla tavalla
käyttäen esim. uunia, sillä on yllättäen havaittu, että myös
kalsinoinnilla on edelleen edullisia vaikutuksia tuotteen
30 ominaisuuksiin, mm. kidekokoon ja/tai kiteen rakenteeseen.
Erään sovellutuksen mukaisesti saostetulle tuotteelle saadaan
erityisen edullinen fotokatalyyttinen aktiivisuus, kun tuote
kalsinoidaan ja kalsinointi suoritetaan alhaisessa lämpöti-
lassa, joka voi vaihdella vallitsevan lämpötilan ja alle

700 °C:n välillä, edullisesti 100-500 °C:ssa, edullisemmin 150-400 °C:ssa, esimerkiksi 150-300 °C:ssa. Kalsinointiaika voi olla 0,5-5 h, edullisesti 1-3 h. Kuten saostusvaihetta ei myöskään kalsinointivaihetta suoriteta paineistetuissa olo-

5 suhteissa, vaan normaalipaineessa.

Saostetulle ja mahdollisesti neutraloidulle tuotteelle voidaan siten suorittaa kuivaus ja/tai kalsinointivaihe erikseen tai yhtenä ja samana vaiheena. Eräässä sovellutuksessa kuivaus ja kalsinointi on yksi ja sama vaihe.

10 Alalla tunnetun mukaisesti, kuivaus- ja/tai kalsinointivaiheessa saostettu kidevedellinen titaanidioksidituote (titaanidioksidihydraatti) luovuttaa vettä.

Keksinnön mukaisen tuotteen kidekokoa voidaan vaihdella menetelmän puitteissa. Kidekokoa voidaan kasvattaa mm. kalsinointivaiheen avulla. Edullisesti saostettujen kiteiden keskimääräinen halkaisija voi vaihdella välillä alle 50 nm, esim. 1-50, edullisesti 5-30 nm, edullisemmin 5-20 nm, esimerkiksi 5-15 nm. Kalsinoinnin aikana kiteet voivat myös agglomeroitua ja ne voidaan tarvittaessa jauhaa halutun partikkelikoon saamiseksi. Kokomääritys voidaan suorittaa esim. röntgendiffraktiomenetelmällä.

15

20

Edelleen, keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan saada fotokatalyyttisesti aktiivista titaanidioksidituotetta, jonka ominaispinta-ala voi vaihdella esim. välillä 10-500 m²/g, edullisesti 10-300 m²/g, edullisemmin 15-200 m²/g, kuten 15-100 m²/g, riippuen mm. saostusolosuhteista, kalsinointilämpötilasta ja/tai sulfaattilisäyksestä. Keksinnön mukaisen tuotteen ominaispinta-ala voidaan määrittää esimerkiksi typpiadsorptiolla käyttäen tunnettua BET -menetelmää.

25

30 Keksinnön mukaisen menetelmän ansiosta voidaan tuottaa kiderakenteeltaan fotokatalyyttisesti erittäin aktiivista tuotetta ja lisäksi menetelmäolosuhteita voidaan muunnella keksinnön puitteissa saostuvan tuotteen fotokatalyyttisten ominai-

suuksien modifioimiseksi, esim. fotokatalyyttisesti UV-alueella tehokkaasti toimivan tuotteen saamiseksi, joka on myös huomattavan aktiivinen näkyvän valon fotokatalyytti.

5 Keksintö tuo siten edelleen esiin menetelmällä valmistettavan titaanidioksidituotteen, jolla on erinomainen fotokatalyyttisen aktiivisuuden omaava huokoinen rakenne. Erityisen edullisesti, valmistettavalla TiO_2 -tuotella on rakenne, jonka fotoaktiivisuus näkyvän valon alueella on huomattavasti parempi kuin aiemmin tunnetuilla menetelmillä valmistettaessa.

10 Erään edullisen sovellutuksen mukaan valmistetaan titaanidioksidituotetta, jonka kidemuoto on pääosin rutiilia, edullisesti yli 70 %:sesti, edullisemmin yli 80 %:sesti, vielä edullisemmin yli 90 %:sesti, rutiilia.

15 Edelleen, keksinnön mukaisessa menetelmässä saostusvaiheessa voidaan lisätä fotokatalyyttien yhteydestä tunnetun käytännön mukaisesti myös muita aineita tai yhdisteitä, esim. typpeä tai rikkiä, tai metallia, kuten rautaa, kromia tai kobolttia, saostuvan tuotteen ominaisuuksien muuntelemiseksi. Erään edullisen sovellutuksen mukaisesti saostuvan titaanidioksidituotteen, ominaispinta-alaa kasvatetaan lisäämällä sulfaattia
20 joko sulfaattisuolana (liuoksena tai kiinteänä) tai -happona (liuoksena) saostettavaan titaanioksidikloridiliuokseen. Sulfaattia voidaan lisätä esim. 1-5 paino-%, edullisesti 1-3 paino-%. Sulfaattilisäyksen havaittiin hidastavan saostumista
25 kuten saostuslämpötilan alentaminen. Samalla tuotteen ominaispinta-ala kasvoi.

Nyt tehdyssä keksinnössä saostusvaiheessa ei käytetä saostettavan liuoksen kiehumispisteen ylittäviä lämpötiloja eikä painetta kiteiden muodostamiseen, vaan kiteet saostetaan liuoksen kiehumispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa ja
30 normaalipaineessa, ja eristuksen, kuten suodatuksen ja pesun, sekä mahdollisen neutraloinnin jälkeen muodostunut titaanioksididydraatti edullisesti kalsinoidaan edellä esitetyn mukaisesti, jolloin kiteiden muodostusta voidaan säätää kahdessa

vaiheessa. Eräässä sovellutuksessa kalsinointi suoritetaan edellä mainituissa lämpötiloissa, edullisesti alle 400 °C:n, kuten 200-300 °C:n, lämpötilassa.

5 Keksinnön mukainen tuote voi konvertoida tyypillisesti haitallisia kaasuja esim. formaldehydiä, asetaldehydiä ja/tai tolueenia hiilidioksidiksi. Edullisesti, kun mittausaikana käytetään 1 h 15 min ja valolähteenä ksenonlamppua ja valosuodatinta 385 nm:n kohdalla (vastaten päivän valoa) kuvion 1 mukaisella ja esimerkkiosassa kuvatulla mittausjärjestelyllä, 10 konversio voi tyypillisesti tapahtua yli 70 %:sesti, esim. 70-90 %:sesti, edullisesti jopa 100 %:sesti, hiilidioksidiksi.

15 Keksintö tuo edelleen esiin keksinnön mukaisesti valmistettavan titaanidioksidituotteen käytön fotokatalyyttina, edullisesti ainakin UV alueen, edullisemmin UV alueen sekä näkyvän valon alueen fotokatalyyttina.

20 Erään sovellutuksen mukaisesti keksinnön mukaisesti valmistettavaa tuotetta voidaan käyttää ilman ja veden fotokatalyyttiseen puhdistukseen, edullisesti sisätilojen ilmanpuhdistukseen, kuten julkisten sisätilojen tai yksityisten sisätilojen puhdistukseen haitallisista kaasuista, esim. formaldehydistä, asetealdehydistä tai tolueenista rakennuksissa ja autoissa.

25 Edelleen tuotetta voidaan käyttää itsepuhdistuvissa pinnoitteissa.

30 Edelleen tuodaan esiin fotokatalyytti, joka sisältää keksinnön mukaisesti valmistettavaa titaanidioksidituotetta fotokatalyyttikomponenttina. Fotokatalyytti voi sisältää keksinnön mukaisesti valmistettavaa tuotetta ainoana katalyyttikomponenttia tai lisäksi yhtä tai useampaa muuta fotokatalyyttisesti aktiivista ainetta ja mahdollisesti yhtä tai useampaa fotokatalyyttiin soveltuvaa kantajaa, edullisesti inerttiä kantajaa.

Lisäksi tuodaan esiin fotokatalyytin valmistusmenetelmä, jossa keksinnön mukaisesti valmistettava titaanidioksidi formuloidaan edelleen fotokatalyyttikoostumuksen muotoon alalla tunnetun mukaisesti. Keksinnön mukaisesti valmistettava fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti voidaan esim. jauhaa jauheeksi tai sekoittaa pinnoitelietteeksi esimerkiksi pinnoitusprosessia varten. Fotokatalyytti voi siten olla jauheen tai päällysteen muodossa. Päällyste voi koostua esim. tunnetuista sisätiloissa käyttökelpoisista pinnoiteseoksista, joihin on lisätty keksinnön mukaista tuotetta ja mahdollisesti muita fotokatalyyttisesti aktiivisia aineita tai inerttejä kantajia.

Keksintö tuo myös esiin menetelmän pinnoitetun tuotteen valmistamiseksi, jolloin tuotteen yksi tai useampi pinta päällystetään ainakin osaksi keksinnön mukaisesti valmistettavalla fotokatalyytillä. Edelleen tuodaan esiin näin valmistettu tuote, kuten seinä tai ikkuna, jonka pinta on päällystetty ainakin osaksi mainitulla fotokatalyytillä, esim. fotokatalyyttipäällysteellä.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavan esimerkkiosan avulla. Mikäli ei erikseen mainita, lähtöaineet ja materiaalit ovat kaupallisesti saatavia tuotteita tai voidaan valmistaa tunnettua tekniikkaa käyttäen. Kideytimet valmistettiin edellä selitysosassa kuvatun mukaisesti.

25 **Esimerkit**

Keksinnön mukaisen fotokatalyyttisen tuotteen aktiivisuus voidaan mitata hajottamalla kaasufaasissa samanaikaisesti aldehydiä ja tolueenia. Mittauksissa pyritään tyypillisesti mahdollisimman luonnollisiin olosuhteisiin. Luonnossa ilma ei koskaan ole "puhdasta ja kuivaa". Se sisältää aina vesihöyryä, hiilidioksidia ja kiinteitä hiukkasia. Testissä huoneenlämpöisen normaalipaineisen ilman hiilidioksidin lähtöpitoisuus voidaan säätää 400 ppm ja vesipitoisuus 10000 ppm. Orgaanisten yhdisteiden hajoamista ja hiilidioksidin syntyä

voidaan seurata FTIR-spektrometrillä. Titaanidioksidinäyte jauhetaan huhmareessa ja sekoitetaan veden kanssa lietteeksi. Liete laitetaan Petri-maljalle siten, että TiO_2 -pitoisuus maljalla on 10 g/m^2 . Petri-malja asetetaan lämpökaappiin
 5 60°C :n lämpötilaan yön yli. Valolähteinä voidaan käyttää esimerkiksi 300 W Ksenonlamppua 385 nm kohdalla olevan valosuodattimen kanssa tai fluoresenssilamppua Dulux F 24W/830. Kyseinen testeissä käytetty fluoresenssilamppu on yleisesti käytössä julkisissa rakennuksissa. Ksenonlamppun valaistus
 10 385 nm :n valosuodattimen kanssa voidaan ajatella kuvaavan sisätilojen päivän valon valaistusta. Tyypilliset virityspektrit on esitetty kuviossa 2.

Käytetty mittauslaite on esitetty kuviossa 1.

Aluksi vesi- ja hiilidioksidipitoinen ilma ohjattiin laitteeseen. Kun CO_2 ja H_2O -pitoisuudet olivat tasaantuneet lisättiin aldehydi ($1 \mu\text{l}$ 25 %:ssa vesiliuoksessa) ja tolueeni ($0,2 \mu\text{l}$) ja näiden pitoisuuksien tasaannuttua laitettiin haluttu lamppu päälle. Valaisuaika oli 1 tunti 15 min ja reaktori huuhdottiin lopuksi synteettisellä ilmalla.

20 Keskimääräinen CO_2 :n muodostumisnopeus laskettiin muodostuneen hiilidioksidin kokonaismäärästä. Asetaldehydin ja tolueenin hajoamisnopeudet on sovitettu ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikkayhtälöön laskettuna asetaldehydin ja tolueenin poistumisesta kaasufaasista. Tulokset on ilmoitettu suhteellisina arvoina. Katalyyttisen aktiivisuuden kannalta hiilidioksidin muodostumistehokkuus on eräs tärkeimmistä suureista, joten sen arvoa pidettiin tehdyissä kokeissa
 25 fotokatalyyttisen tehokkuuden mittarina.

Esimerkki 1

30 Fotokatalyyttistä titaanidioksidihydraattia valmistettiin saostamalla 500 ml titaanioksidikloridin suolahappoliuoksesta (236 g/l TiO_2 ja 330 g/l HCl), rutiiliytymien (TiO_2 30 g/l) avulla, joita lisättiin 3 % TiO_2 :sta laskettuna. Seosta se-

koitettiin kolme tuntia 80 °C:ssa, jolloin TiO₂-hydraattisaanto oli 98,3 %. Muodostunut hapan sakka suodatettiin erilleen ja pestiin runsaalla vesimäärällä. Tämän jälkeen saatu hapan sakka neutraloitiin ammoniakilla (200-400 g/l) pH-arvoon 6 ja seosta sekoitettiin puoli tuntia. Sakka suodatettiin ja pestiin lämpimällä tislatusella vedellä. Sakkaa kuivatettiin ilmassa 200 °C:ssa yksi tunti.

Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiometrian perusteella yli 99,5% rutiilia. Rutiilin kidekoko määritettiin rutiilin röntgendiffraktiokuvion huipun levenemästä Scherrer -yhtälön avulla. Kidekooksi saatiin 10 nm. Ominaispinnaksi mitattiin BET -menetelmän avulla typpiadsorptiolla 126 m²/g.

Fotoaktiivisuusmittauksessa tuote konvertoi lähtöaineet täysin hiilidioksidiksi mittausaikana (yksi tunti ja 15 minuuttia). Hiilidioksidin suhteellinen muodostumisnopeus oli 385 nm suodattimella 205 ppm/h ja aldehydin hajoamisnopeus -10,7 ja tolueenin hajoamisnopeus -1,6.

Esimerkki 2

Fotokatalyyttistä titaanidioksidihydraattia valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti. Saatu sakka kalsinoitiin kuitenkin eri lämpötiloissa tunnin ajan. Valitut lämpötilat olivat 300 °C, 400 °C, 500 °C ja 700 °C. Mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 3

Fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti (5000 ml) saostettiin titaanioksidikloridiliuoksesta (TiO₂ 208,5 g/l) ytimien (TiO₂ 30 g/l) avulla, joita lisättiin 2 % TiO₂:sta laskettuna. Seosta sekoitettiin kolme tuntia 90 °C:ssa, jolloin TiO₂ saanto oli 96 %. Lietteeseen lisättiin 3 l vettä ja sakan laskeuduttua ylite otettiin pois. Tämän jälkeen sakka suodatettiin erilleen ja pestiin runsaalla vesimäärällä. Tämän jälkeen hapan sakka neutraloitiin natriumhyd-roksidilla pH-

arvoon 8 ja seosta sekoitettiin puoli tuntia. Sakka suodatettiin ja pestiin lämpimällä tislatusella vedellä. Sakkaa kuivatettiin 270 °C:ssa neljä tuntia ja mitattu pH oli 9,9. Mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 4

Fotokatalyyttistä titaanidioksidihydraattia saostettiin 5000 ml titaanioksidikloridiliuoksesta (TiO_2 214,5 g/l) ytimien (TiO_2 30 g/l) avulla, joita lisättiin 1,5 % TiO_2 :sta laskettuna. Seosta sekoitettiin kolme tuntia 45 minuuttia 90 °C:ssa, jolloin TiO_2 saanto oli 94,2 %. Lietteeseen lisättiin 3 litraa vettä ja sakan laskeuduttua ylite otettiin pois. Tämän jälkeen sakka suodatettiin erilleen ja pestiin runsaalla vesimäärällä. Tämän jälkeen hapan sakka neutraloitiin natriumhydroksidilla pH-arvoon 10 ja seosta sekoitettiin puoli tuntia. Sakka suodatettiin ja pestiin lämpimällä tislatusella vedellä. Sakkaa kuivatettiin 200 °C:ssa yksi tunti. Mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 5

Fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti saostettiin kuten esimerkissä 1, mutta rutiiliytimien tilalla käytettiin anaataasiytimiä. Saostusaika oli neljä tuntia ja saanto 94,2 %. Sakka neutraloitiin ja kuivatettiin kuten esimerkissä 1.

Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiometrian perusteella yli 79 % rutiilia. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 6

Fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti saostettiin kuten esimerkissä yksi, mutta saostuslämpötilassa 70 °C. Saostusaika oli kaksi tuntia ja saanto 92,5 %. Sakka neutraloitiin kuten esimerkissä 1 ja kuivatettiin 300 °C:ssa yksi tunti.

Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiomittauksen perusteella yli 99,5 % rutiilia. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 7

- 5 Fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti (700 ml) saostettiin titaanioksidikloridiliuoksesta (TiO_2 194 g/l) ytimien (TiO_2 30 g/l) avulla, joita lisättiin 5 % TiO_2 :sta laskettuna. Seosta sekoitettiin kaksi tuntia 95 °C:ssa, jolloin TiO_2 saanto oli 96,8 %. Sakka suodatettiin erilleen ja pestiin
- 10 viidellä litralla vettä. Tämän jälkeen hapan sakka neutraloitiin natriumhydroksidilla pH-arvoon 7 ja seosta sekoitettiin puoli tuntia 40 °C:ssa. Sakka suodatettiin ja pestiin lämpimällä tislatusella vedellä. Sakkaa kuivatettiin 200 °C:ssa yksi tunti ja mitattiin pH, joka oli 8,1.
- 15 Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiomittauksen perusteella yli 99,5 % rutiilia. Fotoaktiivisuusmittauksessa tuote konvertoi lähtöaineet 90 %:sesti hiilidioksidiksi mittausaikana. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

20 Esimerkki 8

- Fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti (700 ml) saostettiin titaanioksidikloridiliuoksesta (TiO_2 194 g/l), johon oli lisätty 3 % SO_4^{2-} natriumsulfaattina (200 g/l, Merck pro analyysi), ytimien (TiO_2 30 g/l) avulla, joita lisättiin 4 %
- 25 TiO_2 :sta laskettuna. Seosta sekoitettiin kaksi tuntia 95 °C:ssa, jolloin TiO_2 saanto oli 97,5 %. Sakka suodatettiin erilleen ja pestiin viidellä litralla vettä. Tämän jälkeen hapan sakka neutraloitiin natriumhydroksidilla pH-arvoon 7 ja seosta sekoitettiin puoli tuntia 40 °C:ssa. Sakka suodatettiin ja pestiin lämpimällä tislatusella vedellä. Sakkaa kuivatettiin 200 °C:ssa yksi tunti ja mitattiin pH, joka oli 7,9.
- 30

Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiomittauksen perusteella yli 99,5 % rutiilia. Tuotteen rikkipitoi-

suudeksi mitattiin 0,37 %. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Esimerkki 9

- Fotokatalyyttinen titaanidioksidihydraatti (700 ml) saostettiin titaanioksidikloridiliuoksesta (TiO_2 194 g/l), johon oli lisätty 5 % SO_4^{2-} rikkihappoliuosta (200 g/l, Merck pro analyysi), rutiiliytymien (TiO_2 30 g/l) avulla, joita lisättiin 4 % TiO_2 :sta laskettuna. Seosta sekoitettiin kaksi tuntia 95 °C:ssa, jolloin TiO_2 saanto oli 95,5 %. Sakka suodatettiin erilleen ja pestiin viidellä litralla vettä. Tämän jälkeen hapan sakka neutraloitiin natriumhydroksidilla pH-arvoon 7 ja seosta sekoitettiin puoli tuntia 40 °C:ssa. Sakka suodatettiin ja pestiin lämpimällä tislatusella vedellä. Sakkaa kuivatettiin 200 °C:ssa yksi tunti ja mitattiin pH, joka oli 7,4.
- Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiometrian perusteella yli 88,5 % rutiilia. Tuotteen rikkipitoisuudeksi määritettiin 0,67 %. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Vertailuesimerkki 1 (Metals and Materials 2002 s.103)

- Laimennettiin aluksi vedellä TiCl_4 :a siten, että TiO_2 -konsentraatioksi laskettuna väkevyys oli 56 g/l. Liuos lämmitettiin 50 °C:een ja sekoitettiin siinä lämpötilassa 4 tuntia. Saalis oli 94,6 %. Saostuma suodatettiin erilleen ja pestiin 1,7 litralla vettä. Tämän jälkeen kakku neutraloitiin pH 7:ään lisäämällä natriumhydroksidia. Lopuksi sakka suodatettiin ja pestiin vedellä sekä kalsinoitiin 200 °C:ssa.

Tuotteen rutiilipitoisuus oli pulveriröntgendiffraktiometrian perusteella yli 99,5 % rutiilia. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Vertailuesimerkki 2 (kuten EP 0 444 798, esim. 10)

Lähtöaineina pienikiteisen rutiilin valmistuksessa käytettiin titaanitetrakloridin suolahappoliuosta (200 g/l TiO_2 ja 345 g/l HCl) sekä natrium karbonaattiliuosta (250 g/l). Kahden
5 litran saostuskolviin laitetaan pohjalle 638 ml Na_2CO_3 :a ja 12 ml vettä. Kolmikaulakolvin keskiaukossa on sekoitin ja muissa aukoissa lämpömittari ja titaanioksikloridin lisäys-suppilo. Sekoitin laitettiin päälle ja liuos lämmitettiin 40 °C:een. Tähän seokseen lisätään hitaasti 350 ml titaaniok-
10 sikloridia. Tässä vaiheessa liuosta ei lämmitetty, mutta sekoitettiin. Kun kaikki titaanioksikloridi oli lisätty, liete sisälsi 90 g/l TiO_2 ja mitattu suolahappokonsentraatio oli 10 g/l. Lämpötila nostettiin hitaasti 80 °C:een ja sekoitettiin siinä lämpötilassa 30 min. Lopuksi seokseen lisättiin
15 natriumhydroksidia siten, että pH nousi 4,5:een. Sakka suodatettiin erilleen ja pestiin vedellä.

Kalsinointi tehtiin 200 °C:n lämpötilassa yhden tunnin ajan. Tuote oli 99,5 %:sesti rutiilia. Fotoaktiivisuusmittauksessa tuote konvertoi lähtöaineet 38 % hiilidioksidiksi mittausaika-
20 kana. Muut mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Vertailuesimerkki 3

Kaupallinen fotokatalyyttituote Degussa P25, joka on anataasi- ja rutiilin seos. Mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.
25

Vertailuesimerkki 4

Typpidoupattu anataasituote (0,15 % N). Mitatut ominaisuudet ja fotoaktiivisuustulokset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1 Tuotearvoja sekä fotoaktiivisuustulokset ksenon-
30 lampulla ja 385 nm:n valosuodattimella.

esim.	Saostus t (°C) ytimet*		SO ₄ ²⁻	kalsi- nointi t (°C)	omin. pinta m ² /g	kide koko nm*	CO ₂ muod. ppm/h	alde- hydin haj.	tolu- eenin haj.
1	80	3% r	-	200	126	10 r	205	10,7	1,6
2	80	3% r	-	300	50	17 r	128	5,0	0,7
2	80	3% r	-	400	32	22 r	76	6,3	0,3
2	80	3% r	-	500	21	35 r	23	1,0	0,1
2	80	3% r	-	700	11	62 r	12	0,1	0,1
3	90	2% r	-	270	47	16 r	150	6,9	0,9
4	90	1,5% r	-	200	67	12 r	189	4,9	1,0
5	80	3% a	-	200	202	10 a 9 r	107	3,0	1,3
6	70	3% r	-	300	35	20 r	34	1,2	0,7
7	95	5% r	-	200	123	9 r	152	13	1,3
8	95	4% r	3%	200	134	9 r	178	18	3,1
9	95	4% r	5%	200	150	6 a 8 r	129	8,9	2,1
vert1	50	0	-	200	145	7 r	130	9,3	1,2
vert2	80	0		200	111	12 r	63	4,4	0,3
vert3 anat+ rut					50	21 a 14 r	45	9,7	0,5
vert4 N- dop.					110	13 a	37	2,1	0,5

*r rutiilimuotoinen ja a anataasimuotoinen

Keksinnön mukaisella tuotteella hajotettaessa aldehydiä (1 µl
25 %:ssa vesiliuoksessa) ja tolueenia (0,2 µl) hiilidioksidin
5 suhteellinen muodostumisnopeus oli 385 suodattimella vähin-
tään 130 ppm/h ja aldehydin ja tolueenin suhteelliset ha-
joamisnopeudet yli 10 ja 1,5. Edullisesti hiilidioksidin suh-
teellinen muodostumisnopeus oli 385 suodattimella vähintään
160 ppm/h ja aldehydin ja tolueenin suhteelliset hajoamisno-
10 peudet yli 15 ja 2,5.

Edelleen, kaupallisiin anataasi-rutiiliseostuotteisiin tai
typpidoupattuun anataasiin nähden nyt keksityn menetelmän
mukainen tuote on ksenonlampun ja 385 nm:n valosuodattimen
kautta tulleen säteilyn avulla mitattuna yli 100 %, edulli-
15 sesti yli 150 % ja edullisimmin yli 250 % tehokkaampi fotoka-
talyytti tolueenin ja aldehydin konversiossa hiilidioksidik-
si.

Esimerkki 10 Sovelluskoe

Punnittiin vedellä täytettyyn koeputkeen yhtä suuret määrät
esimerkin 8 mukaista tuotetta, typpidoupattua anataasia ja
kaupallista rutiilianataasiseosta. Kuhunkin koeputkeen tipu-
5 tettiin tippa metyyლისინistä. Valolähteenä oli keittiövalai-
sin (L 18 W-835 white super, Oy Airam AB). Esimerkin 8 mukai-
nen tuote hajotti metyyლისინistä aivan eri tavalla kuin muut
näytteet. Sininen koeputki kirkastui esimerkin 8 tapauksessa
ja kaikki sininen väri hävisi. Muut koeputket sen sijaan jäi-
10 vät sinisiksi.

Esimerkki 11 Sovelluskoe

Punnittiin 7,5 g esimerkin 1 mukaista tuotetta, 16,9 g SiO_2 :n
vesidispersiota (30 %, Ludox) sekä 20,8 g etanolia. Aineet
sekoitettiin keskenään ja lakka siveltiin fotokatalyyttiseksi
15 pinnaksi metallilevylle.

Esimerkki 12

Keksinnön mukainen tuote oli testattaessa fotoaktiivisuutta
fluoresenssilamppua Osram Dulux® F 24W/830 valolähteenä käyt-
tään selvästi vähintään 50 % tehokkaampi kuin kaupalliset
20 anataasi-rutiiliseostuotteet tai typpidoupattu anataasi.

Esillä olevan keksinnön etuna aikaisempiin menetelmiin on,
että voidaan käyttää teollisesti edullisempaa, vähemmän vesi-
pitoista titaanioksidikloridiliuosta sekä teollisesti edullista
saostusaikaa. Lisäksi ytimien käyttö parantaa turvallisuutta.
25 Edelleen, saostusliuosvahvuuden, ytimien käytön ja kiehumis-
pistettä alemman saostuslämpötilan yhdistelmällä voidaan ai-
kaansaada sellaisen rutiilin saostuminen, jolla on selvästi
tehokkaampi fotokatalyyttinen aktiivisuus, jota aktiivisuutta
voidaan edullisesti hyödyntää myös sisävalaistusolosuhtei-
30 siin.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä partikkelimaisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä titaanidioksidihydraattia saostetaan titaanioksikloridin vesiliuoksesta lisäämällä liu-
5 okseen titaanidioksidipartikkeleita kideytimiksi ja saostusvaiheesta saatu tuote eristetään ja mahdollisesti kalsinoidaan, **tunnettu** siitä, että kideytimet lisätään titaanioksikloridin vesiliuokseen, jonka pitoisuus, TiO_2 :ksi laskettuna, on $>90 \text{ g TiO}_2/\text{l}$, ja että saostus suoritetaan mainitun vesiliuoksen kiehumispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa
10 sekä normaalipaineessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanioksikloridin vesiliuoksen pitoisuus on 95-300, edullisesti 100-250, esimerkiksi 150-230, g TiO_2 litraa liu-
15 osta kohden.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidipartikkeleita lisätään 0,5-10 paino-%, 1-7 paino-%, edullisesti 1,5-5 paino-%, edullisemmin 2-5 paino-%, laskettuna titaanioksikloridiliuoksen
20 kokonaistitaanipitoisuudesta ja ilmaistuna TiO_2 :na.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että titaanidioksidipartikkelit lisätään suspensional-
25 lona, edullisesti vesisuspensional, ja suspension pitoisuus TiO_2 :n suhteen on 5-100 g/l, 10-80 g/l, edullisesti 10-50 g/l.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävien titaanidioksidipartikkeleiden keskimääräinen partikkelikoko on 1-15 nm, edullisesti 5-15 nm.
- 30 6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lisättävät titaanidioksidipartikkelit ovat kidemuodoltaan rutiilia ja/tai anataasia, edullisesti yli 20 %:sesti rutiilia.

7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostusvaihe suoritetaan lämpötilassa joka on välillä 50-100 °C, edullisesti 60 °C:n ja alle 100 °C:n välillä, edullisemmin välillä 70-98 °C.
- 5 8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että eristyksen jälkeen saostunut titaanidioksidituotetta pestään ja neutraloidaan emäksellä pH-alueelle 6-10, edullisemmin pH-alueelle 7-9.
- 10 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kalsinointi suoritetaan alle 700 °C:n, edullisesti 100-500 °C:n, edullisemmin 150-400 °C:n, lämpötilassa.
- 15 10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmällä valmistetaan titaanidioksidituotetta, jonka kiteet ovat halkaisijaltaan keskimäärin alle 50 nm, edullisesti 5-30 nm, vielä edullisimmin 5-20 nm.
- 20 11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmällä valmistetaan titaanidioksidituotetta, jonka ominaispinta-ala on 10-500 m²/g, edullisimmin 10-300 m²/g.
- 25 12. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valmistetaan titaanidioksidia, jonka kiemuoto on pääosin rutiilia, edullisesti yli 70 %:sesti, edullisemmin yli 80 %:sesti, vielä edullisemmin yli 90 %:sesti, rutiilia.
- 30 13. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että saostettavaan titaanioksidikloridin vesiliuokseen lisätään sulfaattia 1-5 paino-% liuoksen TiO₂ määrästä laskettuna, joka sulfaatti on edullisesti hapon tai suolan muodossa.

14. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä fotokatalyyttisesti aktiivisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi.

5 15. Patenttivaatimuksen mukainen 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valmistetaan titaanidioksidituotetta, jolla on fotokatalyyttistä aktiivisuutta UV valon alueella.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valmistetaan titaanidioksidituotetta, jolla on fotokatalyyttistä aktiivisuutta näkyvän valon alueella.

10 17. Titaanidioksidituote, edullisesti fotokatalyyttisesti aktiivinen titaanidioksidituote, joka on valmistettavissa jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-16 mukaisella menetelmällä.

15 18. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-16 mukaisella menetelmällä valmistetun titaanidioksidituotteen tai patenttivaatimuksen 17 mukaisen titaanidioksidituotteen **käyttö** fotokatalyyttinä, edullisesti UV alueen ja näkyvän valon alueen fotokatalyyttinä.

20 19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen käyttö sisätilojen ilmanpuhdistukseen.

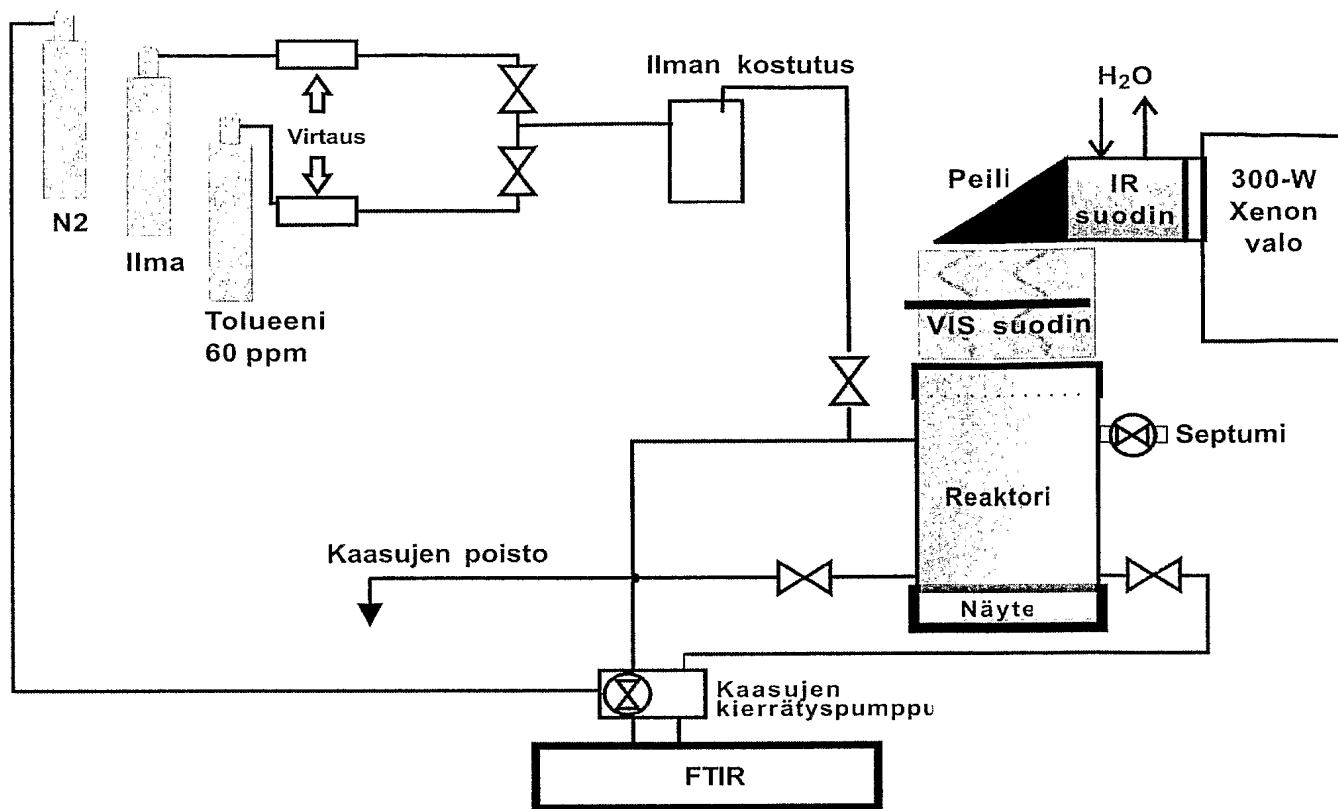
20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen käyttö itsepuhdistuvissa pinnoissa.

25 21. Fotokatalyytti, joka sisältää jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-16 mukaisella menetelmällä valmistettua titaanidioksidituotetta tai patenttivaatimuksen 17 mukaista titaanidioksidituotetta.

30 22. Tuote, jonka pinta on ainakin osaksi päällystetty fotokatalyyttipäällysteellä, joka sisältää jonkin edellisen patenttivaatimuksen 1-16 mukaisella menetelmällä valmistettua titaanidioksidituotetta tai patenttivaatimuksen 17 mukaista titaanidioksidituotetta.

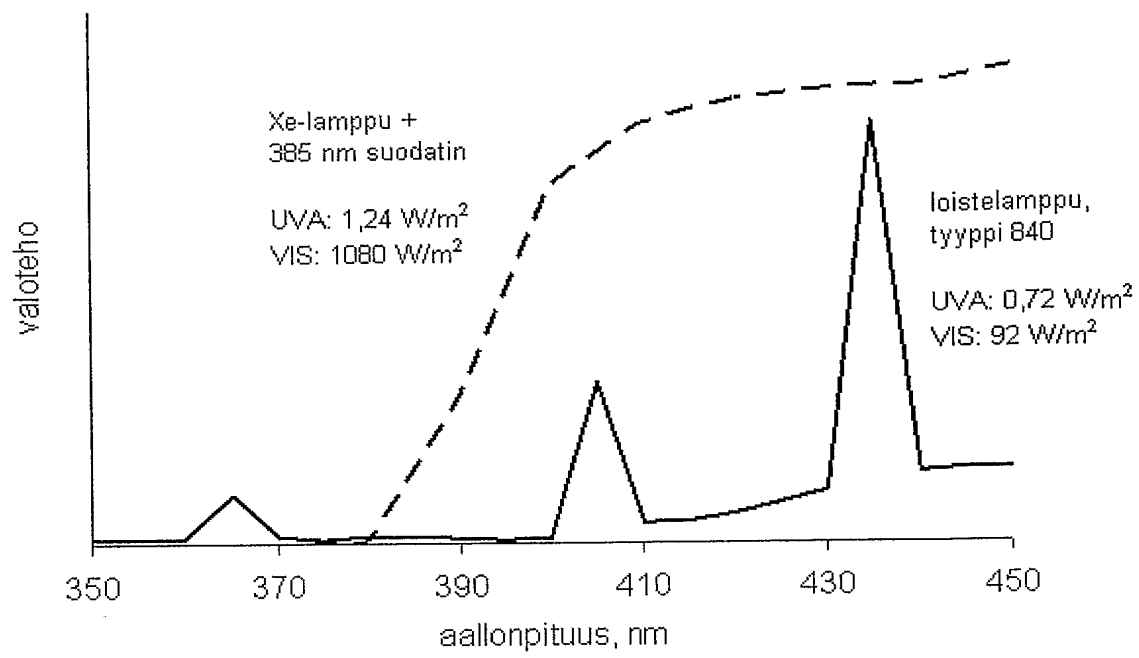
(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää partikkelimaisen titaanidioksidituotteen valmistamiseksi, jossa menetelmässä titaanidioksidihydraattia saostetaan titaanioksikloridin vesiliuoksesta lisäämällä liuokseen titaanidioksidipartikkeleita kideytymiseksi ja saostusvaiheesta saatu tuote eristetään ja mahdollisesti kalsinoidaan. Menetelmälle on tunnusomaista, että kideytymiset lisätään titaanioksikloridin vesiliuokseen, jonka pitoisuus titaanidioksidiksi laskettuna on >90 g TiO_2 litraa liuosta kohden, ja että saostus suoritetaan mainitun vesiliuoksen kiehumispisteen alapuolella olevassa lämpötilassa sekä normaalipaineessa. Keksintö koskee lisäksi menetelmällä valmistettavaa titaanidioksidituotetta, tuotteen käyttöä fotokatalyyttinä sekä fotokatalyyttia, joka sisältää keksinnön mukaisesti valmistettavaa titaanidioksidituotetta.



Kuva 1

L 4



Kuva 2